

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-217153

(P2001-217153A)

(43)公開日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/038

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

テ-マコ-ト*(参考)

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-126573(P2000-126573)

(22)出願日 平成12年4月26日(2000.4.26)

(31)優先権主張番号 特願平11-334961

(32)優先日 平成11年11月25日(1999.11.25)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 大月 正珠

東京都武蔵村山市中藤3-36-5

(72)発明者 遠藤 茂樹

埼玉県所沢市下安松1045-2-203

(72)発明者 荻野 隆夫

埼玉県所沢市東町11-1-906

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54)【発明の名称】 非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤

(57)【要約】

【課題】非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に添加することによって、十分な電気伝導性等の電気特性を維持させつつ、非水電解液の劣化を防止し、さらに非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温特性を付与し得る非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤を提供すること。

【解決手段】支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液電気二重層キャパシタにおける、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液電気二重層キャパシタにおける、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤。

【請求項 2】 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒である請求項 1 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤。

【請求項 3】 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する請求項 2 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤。

【請求項 4】 非水電解液における添加量が、2～90 体積%である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤。

【請求項 5】 非水電解液における添加量が、3～75 体積%である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に好適に添加可能であり、該非水電解液の劣化を防止し得る非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質との間に形成される電気二重層を利用したコンデンサであり、1970年代に開発製品化され、1980年代に揺籃期を迎え、1990年代から成長展開期を迎えた製品である。

【0003】 かかる非水電解液電気二重層キャパシタは、電極表面において電解液から電気的にイオンを吸着するサイクルが充放電サイクルである点で、物質移動を伴う酸化還元反応のサイクルが充放電サイクルである電池とは異なる。このため、非水電解液電気二重層キャパシタは、電池と比較して、瞬間充放電特性に優れ、充放電を繰り返してもこの瞬間充放電特性は殆ど劣化しない。また、非水電解液電気二重層キャパシタにおいては、充放電時に充放電過電圧がないため、簡単でかつ安価な電気回路で足りる。更に、残存容量が分かり易く、-30～90℃の広範囲の温度条件下に亘って耐久温度特性を有し、無公害性である等、電池に比較して優れた点が多いため、近年地球環境に優しい新エネルギー貯蔵製品として脚光を浴びている。

【0004】 前記非水電解液電気二重層キャパシタは、正・負の分極性電極と電解質とを有するエネルギー貯蔵デバイスであり、前記分極性電極と電解質との接触界面においては、極めて短い距離を隔てて正・負の電荷が対向して配列し、電気二重層を形成する。電解質は、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担うた

め、分極性電極と同様に、エネルギー貯蔵デバイスの基本特性を左右する重要な物質である。

【0005】 前記電解質としては、従来、水系電解液、非水電解液、及び、固体電解質等が知られているが、非水電解液電気二重層キャパシタのエネルギー密度の向上の点から、高い作動電圧を設定可能な非水電解液が特に脚光を浴び、実用化が進んでいる。かかる非水電解液としては、例えば、炭酸カーボネート（炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ガンマーブチロラクトン等の高誘電率の有機溶媒に、 $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ や、 $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ 等の溶質（支持塩）を溶解させた非水電解液が現在実用化されている。

【0006】 しかし、これらの非水電解液電気二重層キャパシタは、高性能ではあるものの、劣化し易いため、長期に亘って高性能を維持することができず問題となっていた。このため、劣化を防止し、長期に亘って、前記非水電解液電気二重層キャパシタの各種の特性を高く維持し得る技術の開発が強く要請されていた。

【0007】 近年、特に非水電解液電気二重層キャパシタの実用化に伴い、非水電解液電気二重層キャパシタの電気自動車、ハイブリッド車等への展開が期待されるようになり、その耐久性に対する要求は益々高まりつつある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に添加することによって、十分な電気伝導性等の電気特性を維持させつつ、非水電解液の劣化を防止し、さらに非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温特性を付与し得る非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、

<1> 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液電気二重層キャパシタにおける、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤である。

【0010】 <2> 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒である前記<1>に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤である。

【0011】 <3> 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する前記<2>に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤である。

【0012】 <4> 非水電解液における添加量が、2～90体積%である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤で

ある。

【0013】<5> 非水電解液における添加量が、3～75体積%である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤は、非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に添加される。

【0015】<非水電解液電気二重層キャパシタ>非水電解液電気二重層キャパシタは、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0016】〔正極〕前記正極としては、特に制限はないが、通常、炭素系の分極性電極が好ましい。該分極性電極としては、通常、比表面積及びかさ比重が大きく、電気化学的に不活性で、抵抗が小さい等の特性を有する電極が好ましい。

【0017】前記分極性電極としては、特に制限はないが、一般的には、活性炭を含有し、必要に応じて導電剤やバインダー等のその他の成分を含有する。

【0018】－活性炭－

前記活性炭の原料としては、特に制限はなく、例えば、フェノール樹脂のほか、各種の耐熱性樹脂、ピッチ等が好適に挙げられる。前記耐熱性樹脂としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルサホン、ポリエーテルケトン、ビスマレイミドトリアジン、アラミド、フッ素樹脂、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド等の樹脂が好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】前記正極に用いられる活性炭の形体としては、より比表面積を高くして、非水電解液電気二重層キャパシタの充電容量を大きくする点から、粉末状、繊維布状等の形体が好ましい。また、これらの活性炭は、非水電解液電気二重層キャパシタの充電容量をより高くする目的で、熱処理、延伸成形、真空高温処理、圧延等の処理がなされていてもよい。

【0020】－その他の成分（導電剤、バインダー）－
前記導電剤としては、特に制限はないが、黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。前記バインダーの材質としては、特に制限はないが、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の樹脂が挙げられる。

【0021】〔負極〕前記負極としては、前記正極と同様の分極性電極が好適に挙げられる。

【0022】〔非水電解液〕前記非水電解液は、支持塩及び有機溶媒を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0023】－支持塩－

前記支持塩としては、従来公知のものから選択できるが、良好な非水電解液における電気伝導性等の電気特性を示す点で、四級アンモニウム塩が好ましい。

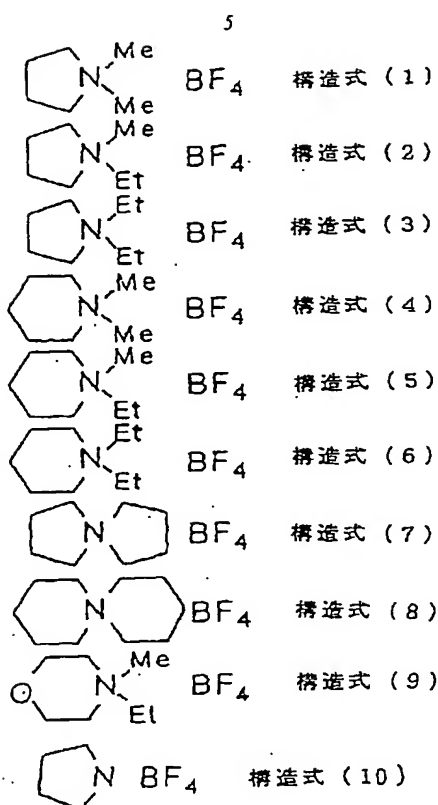
【0024】前記四級アンモニウム塩は、前記非水電解液において、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担う溶質であり、非水電解液の電気伝導性を効果的に向上させることが可能な点で、多価イオンを形成し得る四級アンモニウム塩であることが必要とされる。また、

10 【0025】前記四級アンモニウム塩としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{AsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{SbF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等が好適に挙げられる。また、これらの陰イオン部（例えば、 $\cdot \text{BF}_4$ 、 $\cdot \text{ClO}_4$ 、 $\cdot \text{AsF}_6$ 等）を $\cdot \text{PF}_6$ に代えたものも、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤の劣化防止効果が効果的に働く観点から好適に挙げられる。また、これらの四級アンモニウム塩のヘキサフルオロリン酸塩でも構わない。さらに、分極率を大きくすることで、溶解度を向上させることができるため、異なるアルキル基がN原子に結合した四級アンモニウム塩を使用してもよい。

30 【0026】更に、前記四級アンモニウム塩としては、例えば、以下の構造式(1)～(10)で表わされる化合物等が好適に挙げられる。また、構造式(1)～(10)中の陰イオン部($\cdot \text{BF}_4$)を $\cdot \text{PF}_6$ に代えたものも、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤の劣化防止効果が効果的に働く観点から好適に挙げられる。

【0027】

【化1】



尚、上記構造式において、Meは、メチル基を表わし、Etは、エチル基を表わす。

【0028】これらの四級アンモニウム塩の中でも、特に、高い電気伝導性を確保する点からは、陽イオンとして(CH₃)₄N⁺や、(C₂H₅)₄N⁺等が発生し得る塩が好ましい。また、式量が小さい陰イオンが発生し得る塩が好ましい。これらの四級アンモニウム塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】前記支持塩の配合量としては、前記非水電解液(溶媒成分)1kgに対し、0.2~1.5モルが好ましく、0.5~1.0モルがより好ましい。前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な電気伝導性等の電気特性を確保することができないことがある一方、1.5モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、電気伝導性等の電気特性が低下することがある。

【0030】—有機溶媒—

前記有機溶媒としては、安全性の点で特に非プロトン性有機溶媒が好ましい。前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記非水電解液の粘度を低下させ、該非水電解液の電気伝導性を向上させることが容易になる。

【0031】前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、例えば、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジ

エチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等の鎖状エステル化合物等が好適である。環状エステル化合物は、比誘電率が高く、支持塩の溶解能に優れる観点から、また、鎖状エステル化合物は、低粘度であり、低粘度化に非常に効果的である観点から特に好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa・s(10cP)以下が好ましい。

【0033】[その他の部材] 前記その他の部材としては、セパレーター、集電体、容器等が挙げられる。前記セパレーターは、非水電解液電気二重層キャパシタの短絡防止等を目的として、正負電極間に介在される。該セパレーターとしては、特に制限はなく、通常、非水電解液電気二重層キャパシタのセパレーターとして用いられる公知のセパレーターが好適に用いられる。その材質としては、例えば、微多孔性フィルム、不織布、紙等が好適に挙げられる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0034】前記集電体としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの集電体として用いられる公知のものが好適に用いられる。該集電体としては、電気化学的耐食性、化学的耐食性、加工性、機械的強度に優れ、低コストであるものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等の集電体層等が好ましい。

【0035】前記容器としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの容器として用いられる公知のものが好適に挙げられる。前記容器の材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等が好適である。

【0036】前記セパレーター、集電体、及び、容器のほか、前記その他の部材としては、通常非水電解液電気二重層キャパシタに使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0037】[非水電解液電気二重層キャパシタ] 以上説明した非水電解液電気二重層キャパシタの形態としては、特に制限はなく、シリンダ型(円筒型、角型)、フラット型(コイン型)等の公知の形態が、好適に挙げられる。これらの非水電解液電気二重層キャパシタは、例

例えば、種々の電子機器、産業用機器、航空用機器などのメモリーバックアップ用や、玩具、コードレス用機器、ガス機器、瞬間湯沸し機器等の電磁ホールド用や、腕時計、柱時計、ソーラ時計、AGS腕時計等の時計用の電源等として好適に用いられる。

【0038】＜非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤＞前記本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤は、ホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0039】前記本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下のように推測される。非水電解液電気二重層キャパシタにおいては、非水電解液中の電解液或いは支持塩の分解又は反応によって生成する化合物が、電極及びその周辺部材を腐食させたり、また、この分解又は反応により支持塩自体の量が減少するので、電気特性に支障をきたしキャパシタの性能を悪化させると考えられる。

【0040】一方、ホスファゼン誘導体は、電解液或いは支持塩の分解又は反応を抑制し（特にPF₆塩に対して有効に働く。）、安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体を添加することにより、電気特性を維持しつつ、劣化を防止することが可能となる。

【0041】前記非水電解液における前記本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤の添加量としては、2～90体積％が好ましく、3～75体積％がより好ましい。前記添加量が、2体積％未満では、十分な劣化防止効果が発揮できないことがある一方、90体積％を超えると、高粘度化し良好な電気伝導性等の電気特性を維持できないことがある。尚、本発明において、劣化とは、電解液、及び支持塩の分解又は反応に伴う化合物の生成による、電極及びその周辺部材の腐食、及びそれに伴う支持塩の濃度減少をいい、該劣化防止の効果を下記「安定性の評価方法」により評価した。

【0042】—安定性の評価方法—

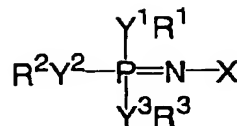
(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、NMR、GC-MSにより、非水電解液中の弗化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、電気伝導性を測定する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、弗化水素の濃度を測定し、色調を観察し、電気伝導性を測定を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

【0043】前記ホスファゼン誘導体としては、常温（25℃）において液体であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、下記一般式（2）で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

【0044】一般式（1）

【化2】



但し、前記一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0045】一般式（2）



但し、前記一般式（2）において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

【0046】前記一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。R¹～R³は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【0047】前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、R¹～R³としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0048】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリアル基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0049】これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0050】前記一般式（1）において、Y¹、Y²、及び、Y³で表される基としては、例えば、CH₂基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、

(6)

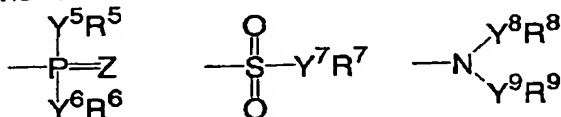
9

ム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。Y¹~Y³は、総て同一種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

【0051】前記一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0052】一般式(3)

【化3】



有機基(A) 有機基(B) 有機基(C)

但し、前記一般式(3)において、R⁵~R⁹は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Y⁵~Y⁹は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、Zは2価の基又は2価の元素を表す。

【0053】前記一般式(3)において、R⁵~R⁹としては、一般式(1)におけるR¹~R³で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。R⁵とR⁶とは、及び、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成していてもよい。前記一般式(3)において、Y⁵~Y⁹で表される基としては、一般式(1)におけるY¹~Y³で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基が特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。前記一般式(3)において、Zとしては、例えば、CH₂基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が

挙げられ、これらの中でも、CH₂基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。

【0054】前記一般式(3)において、有機基としては、特に効果的に耐劣化性を付与し得る点で、有機基(A)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基(B)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0055】前記一般式(2)において、R⁴としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0056】前記一般式(1)~(3)におけるR¹~R⁹、Y¹~Y³、Y⁵~Y⁹、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有する非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0057】前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。

【0058】以上説明した本発明の非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤によれば、非水電解液に添加することによって、非水電解液の劣化を好適に防止し、さらに非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温特性を付与することができる。また、従来の非水電解液に添加するため、長期に亘って安定性の高い非水電解液電気二重層キャパシタを容易に製造可能である。更に、得られる非水電解液電気二重層キャパシタは、通常のキャパシタと同等の優れた特性をも有する。

【0059】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例1)

【非水電解液の調製】γ-ブチロラクトン(非プロトン性有機溶媒)49mlにホスファゼン誘導体(鎖状EO型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1)において、Xが、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、Y¹~Y³、及び、Y⁵~Y⁶が総て単結合であり、R

$1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物) (非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤) 1 ml を添加 (2 体積%) し、さらにテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート ($C_2H_5)_4N \cdot PF_6$ (四級アンモニウム塩) を 1 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液を作製した。

【0060】—劣化の評価—

得られた非水電解液について、前述の「安定性の評価方法」と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の電気伝導性を測定・算出し、劣化の評価を行った。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。これらの結果を表1に示す。又、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は見られなかった。

【0061】—電気伝導性の測定—

得られた非水電解液を用いて後述するように非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、5 mA の定電流を印加しながら、導電率計 (商品名: CDM210、ラジオメータートレーディング (株) 製) を用いて電気伝導性を測定した。尚、非水電解液の25℃における電気伝導性としては、5.0 mS/cm 以上であれば、実用上問題のないレベルである。

【0062】—非水電解液電気二重層キャパシタの作製—

【正極・負極 (分極性電極) の作製】活性炭 (商品名: Kuractive-1500、クレラケミカル社製)、アセチレンブラック (導電剤) 及びテトラフルオロエチレン (PTFE) (バインダー) を、それぞれ、質量比 (活性炭/アセチレンブラック/PTFE) で 8/1/1 となるように混合し、混合物を得た。得られた混合物の100 mg を採取し、これを20 mmφの耐圧カーボン製容器に入れて、圧力150 kgf/cm²、常温の条件下で圧粉成形し、正極及び負極 (分極性電極) を作製した。

【0063】【非水電解液電気二重層キャパシタの作製】得られた正極及び負極と、アルミニウム金属板 (集電体) (厚み: 0.5 mm) と、ポリプロピレン/ポリエチレン板 (セパレーター) (厚み: 25 μm) と、を用いてセルを組み立て、真空乾燥によって十分に乾燥させた。

【0064】前記セルを前記非水電解液で含浸し、非水電解液電気二重層キャパシタを作製した。

【0065】(実施例2) 実施例1の「非水電解液の調

製」において、ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、Xが、一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物) (非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤) の添加量を50体積%となるように変えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価を行った。結果を表1に示す。又、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は見られなかった。

【0066】(比較例1) 実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、Xが、一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物) (非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤) を用いながら、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価を行った。結果を表1に示す。又、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

【0067】(比較例2) 実施例1の「非水電解液の調製」において、γ-ブチロラクトン (非プロトン性有機溶媒) の代わりに、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (体積比: 1/1) (非プロトン性有機溶媒) を用い、ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、Xが、一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物) (非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤) を用いながら、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価を行った。結果を表1に示す。又、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

【0068】

【表1】

13

14

	HF濃度上昇 (ppm)	電気伝導性 (mS/cm)	変色	劣化の評価
実施例1	0	7.6	なし	安定性が高く、劣化防止性に優れる
実施例2	0	6.8	なし	安定性が非常に高く、劣化防止性に極めて優れる
比較例1	50	8.3	茶変	安定性が低く、劣化が起きている
比較例2	60	8.0	茶変	安定性が低く、劣化が起きている

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に添加することによって、十分な電気伝導性等の電気特性を維持させつつ、非

水電解液の劣化を防止し、さらに非水電解液の小界面抵抗が可能で、優れた低温特性を付与し得る非水電解液電気二重層キャパシタ用劣化防止剤を提供することができる。